

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-144784

(43)Date of publication of application : 19.05.1992

(51)Int.Cl.

B41M 5/30

(21)Application number : 02-267588

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 05.10.1990

(72)Inventor : YANAGIHARA NAOTO

TATEISHI KEIICHI

KAMIKAWA HIROSHI

(54) PHOTSENSITIVE THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provided a good red coloring hue and to make shelf life (raw shelf life) prior to recording good by a method wherein a recording layer containing a specific diazo compound, a coupling component, and an organic base is provided on a base material to form a photosensitive thermal recording material.

CONSTITUTION: A recording layer containing a diazo compound, a coupling component, and an organic base is provided onto a base material to form a photosensitive thermal material. Besides, 1-substituted amino-3-alkoxybenzene-4- diazonium salt is used as the diazo compound, and 2-cyclohexenone derivative is used as the coupling component. In order to use this diazo compound by dissolving in a suitable solvent (for instance, tricresyl phosphate or the like), it should preferably have suitable solubility for those solvents and low water solubility. A substituent to be bonded to 3 order via a hetero atom such as an oxygen atom, a nitrogen atom, a sulfur atom, etc., should preferably be provided from a point of coupling activity with the diazo compound in the 2-cyclohexenone derivative.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平4-144784

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)5月19日

B 41 M 5/30

6956-2H
6956-2H

B 41 M 5/18

1 0 2 S
1 0 2 T

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 感光感熱記録材料

⑯ 特 願 平2-267588

⑰ 出 願 平2(1990)10月5日

⑱ 発 明 者 柳 原 直 人 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会
社内
 ⑱ 発 明 者 立 石 桂 一 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会
社内
 ⑱ 発 明 者 神 川 弘 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会
社内
 ⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

明 細 書

1. 発明の名称 感光感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

1) 支持体上に、ジアゾ化合物、カップリング成分、及び有機塩基を含有する記録層を設けた感光感熱記録材料において、該ジアゾ化合物が1-置換アミノ-3-アルコキシベンゼン-4-ジアゾニウム塩であり、且つ、該カップリング成分が2-シクロヘキセノン誘導体であることを特徴とする感光感熱記録材料。

2) ジアゾ化合物がマイクロカプセル中に含有されていることを特徴とする請求項1に記載の感光感熱記録材料。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明はジアゾ化合物(ジアゾニウム塩)の感光性を利用した記録材料に関し、特に赤発色型感光感熱記録材料に関する。

<従来の技術>

ジアゾ化合物の感光性を利用した記録材料とし

て、大別すると三つのタイプが知られている。一つは湿式現像型として知られているタイプで、支持体上にジアゾ化合物、カップリング成分を主成分とする感光層が設けられ、この材料を原稿と重ね合わせて露光後アルカリ性の溶液にて現像するものである。二つめは乾式現像型として知られているタイプで、湿式型と異なり現像をアンモニアガスで行うものである。そして三つめは熱現像型として知られているもので、感光層中に加熱によってアンモニアガスを発生させることができる尿素のようなアンモニアガス発生剤を含有するタイプや感光層中にトリクロロ酢酸のような加熱によって酸としての性質を失う酸のアルカリ塩を含有するタイプ、高級脂肪酸アミドを発色助剤として用い加熱熔融によりジアゾ化合物及びカップリング成分を活性化させることを利用したタイプなどがある。

湿式タイプは現像液を使用するために液の補充や廃棄の手間が掛かること、装置が大きいことなどの保守上の問題の他、コピー直後が湿っている

ために加筆がすぐにできないなど、いくつかの問題を持っている。また、乾式タイプは湿式タイプと同様に現像液の補充が必要なこと、発生するアンモニアガスを外部に漏らさないようにガス吸収設備が必要なこと、従って装置が大型化することなどのほかに、コピー直後にアンモニアの臭いをするなどの問題を持っている。一方、熱現像タイプは湿式タイプや乾式タイプと違い現像液不要のために保守上のメリットを持っているものの、従来知られていたタイプはいずれも現像温度が150℃～200℃という高温が必要で、しかも、温度が±10℃位に制御されないと現像不足になったり色調が変化したりするため、装置コストが高くなってしまふ問題があった。また、このような高温現像のため使用するジアゾ化合物にとっても耐熱性の高いことが必要となるが、このような化合物は高濃度形成には不利になることが多い。低温現像化(90℃～130℃)の試みも多くなされているが、材料自体のシェルフライフの低下を伴う欠点があった。このように熱現像タイプは、

として実用に耐える迄に至っていないのが現状である。

加熱温度が低くても十分に発色して高濃度が得られるような材料を設計すると、当然のことながらコピー前に室温が保存している間でも発色反応が起こる可能性があり、白くなければならない地肌部が着色してくる現象として現れる。特に、赤発色型の記録材料の場合には視感度が高いために僅かな地肌の着色(カブリ)でも目立ってしまうという問題があった。この一見両立し難い問題を解決するために本発明者らは鋭意検討した結果、支持体上にジアゾ化合物、カップリング成分及び塩基性物質を含有する熱現像し得る感光層を設けた記録材料において、該ジアゾ化合物をマイクロカプセルの中に含有させること、更に、塩基性物質の探索、マイクロカプセルの作り方などの観点からも検討を続け、コピー前保存中の地肌着色を抑えることに成功した(特開平2-54251号)。また、ジアゾ化合物の保存安定性と油溶性を高める目的で検討した結果、1-置換アミノ-3-ア

(2) 湿式や乾式タイプに比べて保守上のメリットは十分予想されながらいまだジアゾ記録システムの主流を占めるに至っていないのが現状である。さて、支持体上にジアゾ化合物、カップリング成分を含有する層を設けた材料を加熱して所望の発色濃度を得るためには、加熱により各成分が瞬時に熔融、拡散、反応して発色色素を生成させる必要があるが、この反応時に系を塩基性にするのが反応を促進させる効果があり好ましい。従って、低温加熱で実用上大きな障害とならない程度の記録速度をもつ感光感熱記録材料を作成するためには、塩基性物質を塗層中に含有させることが必須要件となる。

一方、感光感熱記録材料にとってコピー前保存中に地肌部が着色してきたり、発色濃度が低下してきたりすることをできるだけ抑えることも必須要件である。

このように良好なシェルフライフをもち、かつ記録速度の速い感光感熱記録材料を作成するためには上述したいくつかの試みがされているが、依然

ルコキシベンゼン-4-ジアゾニウム塩がすぐれた性能を示すことを見出した(特開平2-169490号)。さらに本発明者らはカップリング成分との組み合わせを鋭意検討した結果、該ジアゾニウム塩が2-シクロヘキセノン誘導体と色相が極めて良好な赤系色素を生成することを見出し、本発明に至った。

従って、本発明の第1の目的は、特定のジアゾ化合物と特定のカップリング成分の組み合わせを用いることによって良好な赤系発色色相を与える感光感熱記録材料を提供することにある。

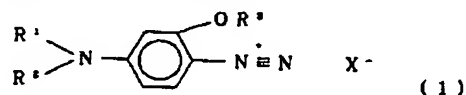
本発明の第2の目的は、記録前の保存性(生保存性)に優れている感光感熱記録材料を提供することにある。

<問題点を解決するための手段>

本発明の上記諸目的は、支持体上に、ジアゾ化合物、カップリング成分、及び有機塩基を含有する記録層を設けた感光感熱記録材料において、該ジアゾ化合物が1-置換アミノ-3-アルコキシベンゼン-4-ジアゾニウム塩であり、且つ、該

(3)
カップリング成分が2-シクロヘキセノン誘導体であることを特徴とする感光感光記録材料によって達成された。

本発明に係るジアゾ化合物のうち、下記一般式(1)で表わされるものが好ましい。



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は同一でも異なってもよく、アルキル基、アラルキル基、アリール基を表し、これらは更に置換基を有していてもよく、 X^- は酸アニオンを表す。)

一般式(1)において、 R^1 、 R^2 および R^3 が置換基を有する場合、置換基としてはアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルボモイル基、アシルアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基などが挙げられる。

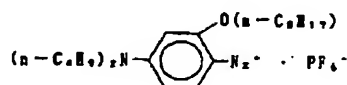
R^1 、 R^2 および R^3 の炭素数の総和は油溶性

度と、水に1%以下の溶解度を有していることが好ましい。

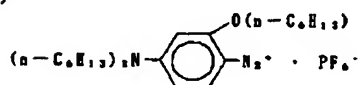
本発明に係るジアゾ化合物は、感光記録層中に0.02~3g/mlの範囲で用いられることが好ましく、発色濃度の点から0.1~2g/mlの範囲で用いられることが好ましい。

以下に本発明に係るジアゾ化合物の具体例を示すが、本発明はこれによって限定されるものではない。

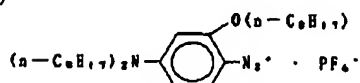
(A)



(B)



(C)



の点から12以上が好ましく、特に14以上が好ましい。

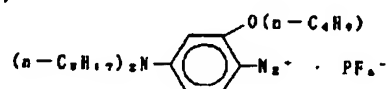
一般式(1)において、 X^- で表される酸アニオンの酸の具体例としては、例えば、下記の例が挙げられる。

$C_nF_{2n+1}COOH$ (n は1~9の整数)、 $C_mF_{2m+1}SO_3H$ (m は1~9の整数)、四フッ化ホウ素、テトラフェニルホウ素、ヘキサフルオロリン酸、芳香族カルボン酸、芳香族スルホン酸、更に、塩化亜塩、塩化カドミウム、塩化スズなどを用いて錯化合物を形成させジアゾニウム塩の安定化を行うことも出来る。

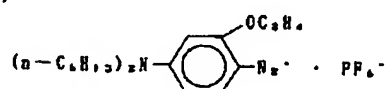
本発明に係るジアゾ化合物は、融点30℃でないし200℃のものが好ましいが、取り扱いの点から50℃でないし150℃のものが好ましい。

また、マイクロカプセル中に含有させる際、適当な溶剤(例えばリン酸トリクレジルなど)に溶解せしめて用いるため、これらの溶剤に対する適当な溶解度と、低い水溶性とを有していることが好ましい。具体的には、該溶剤に5%以上の溶解

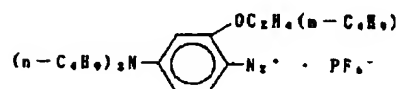
(D)



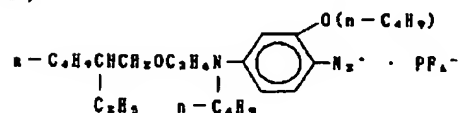
(E)



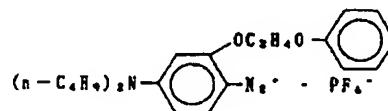
(F)



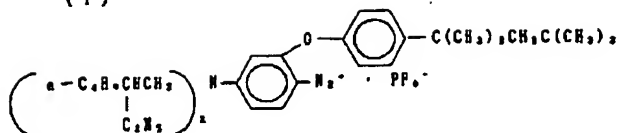
(G)



(H)

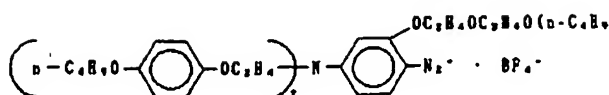


(1)

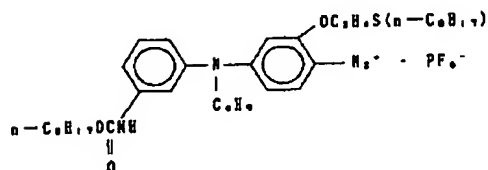


(4)

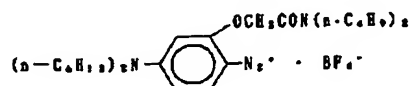
(L)



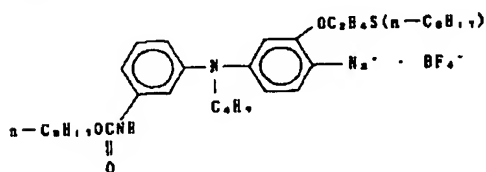
(J)



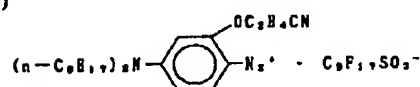
(M)



(K)



(N)



などが挙げられる。

本発明に係るジアゾ化合物は単独で用いてもよいし、あるいは2種以上併用することも出来る。

さらに色相調整等の諸目的に応じて本発明に係るジアゾ化合物と既知のジアゾ化合物を併用することも出来る。

併用できるジアゾ化合物としてはつぎのもの等が好ましい。

4-ジアゾ-1-ジメチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-2-ブトキシ-5-クロル-1-ジメチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-メチルベンジルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-エチルヒドロキシエチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジエチルアミノ-3-メトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノ-2, 5-ジブトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-トルイルメルカプト-2, 5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-ビベラジノ-2-メトキシ-5-クロルベンゼン、4-ジアゾ-1-(N, N-ジオクチルアミノカルボニル)ベンゼン、4-ジアゾ-1-(4-tertiary

-オクチルフェノキシ)ベンゼン、4-ジアゾ-1-(2-エチルヘキサノイルビベリジノ)-2, 5-ジブトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-(2, 5-ジ-tertiaryアミルフェノキシ-α-ブタノイルビベリジノ)ベンゼン、4-ジアゾ-1-(4-メトキシ)フェニルチオ-2, 5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-(4-メトキシ)ベンズアミド-2, 5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-ビロリジノ-2-メトキシベンゼン

上記ジアゾ化合物とジアゾニウム塩を形成する酸の具体例としては、例えば、下記の例が挙げられる。

C_nF_{2n+1}COOH (nは1~9の整数)、C_mF_{2m+1}SO₃H (mは1~9の整数)、四フッ化ホウ素、テトラフェニルホウ素、ヘキサフルオロリン酸、芳香族カルボン酸、芳香族スルホン酸、更に、塩化亜塩、塩化カドミウム、塩化スズなどを用いて錯化合物を形成させジアゾニウム塩の安定化を行うことも出来る。

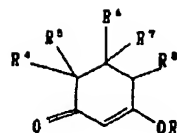
(5)

本発明に係る2-シクロヘキセノン誘導体のうち、ジアゾ化合物とのカップリング活性の点からは3位に酸素原子、窒素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を介して結合する置換基を有することが好ましい。特に3位の置換基は酸素原子を介して結合する置換基を有することが好ましい。

本発明に係る2-シクロヘキセノン誘導体のうち、合成の容易さ、原材料の入手し易さの点からは、4位が置換カルボニル基やシアノ基などの電子吸引性基で置換されたものが好ましい。

本発明に係る2-シクロヘキセノン誘導体のうち、2-シクロヘキセノン誘導体そのものの互変異性により2位の二重結合が3位に異性化したものを何%か含んでいてもよい。4位が電子吸引性基の置換基の場合、異性化は幾分少ない。

本発明に係る2-シクロヘキセノン誘導体のうち、下記一般式(II)で表される化合物が好ましい。



(II)

(上式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、置換アミノ基、置換カルボニル基、シアノ基を表し、 R^8 は置換カルボニル基、シアノ基を、 R はアルキル基、アリール基、置換カルボニル基、置換スルホニル基、カチオン性基、置換シリル基を表す。)

一般式(II)において R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 で表される基としては水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数2~25のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2~25のアルキルカルボニル基、炭素原子数7~35のアリールカルボニル基、シアノ基が好ましい。

R^8 で表される基のうち少なくとも1つは炭素原子数2~25のアルコキシカルボニル基、炭素

原子数2~25のアルキルカルボニル基、炭素原子数7~30のアリールカルボニル基、シアノ基が好ましい。

R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^8 と R^9 および R^8 と R は互いに結合してヘテロ原子を含む環を形成していてもよい。

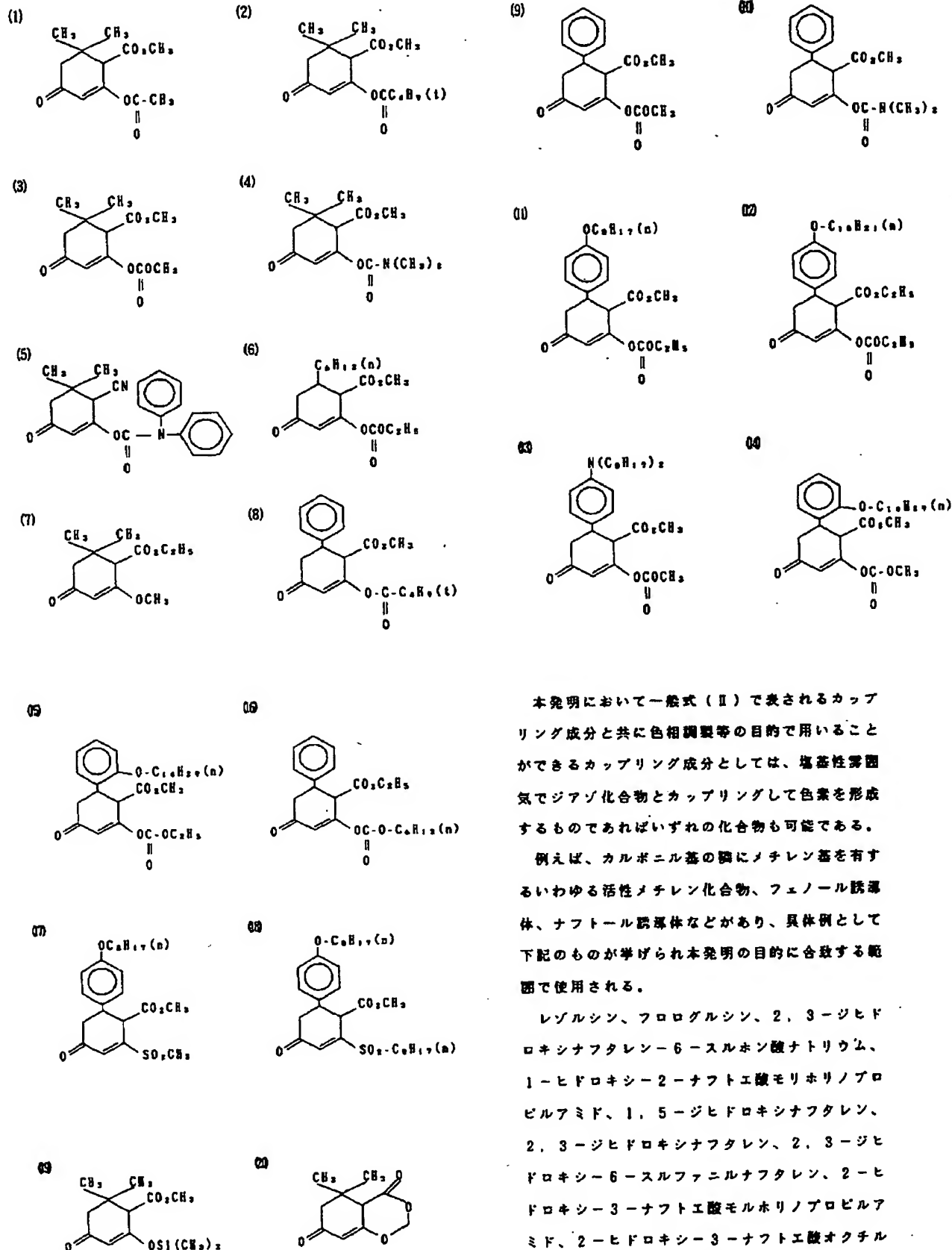
一般式(II)において R で表される基は置換基を有していてもよく、 R がアルキル基、アリール基、置換カルボニル基、置換スルホニル基の場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、置換カルボニル基、置換アミノ基、ヘテロ環残基が好ましく、 R が置換シリルの場合、アルキル基、アリール基が好ましい。これらの置換基は更に、置換基を有していてもよい。

一般式(II)において R で表される基がカチオン性基を表す場合、本発明に係る2-シクロヘキセノン誘導体は塩として存在することになる。その場合の塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩などが好ましい。

R としては炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~30のアリール基、炭素原子数2~20のアキルカルボニル基、炭素原子数7~20のアリールカルボニル基、炭素原子数2~20のアルキルスルホニル基、炭素原子数7~20のアリールスルホニル基、炭素原子数2~20のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2~20の置換カルバモイル基、炭素原子数4~40の4級アンモニウムカチオンが好ましい。特に、炭素原子数2~15のアルキルカルボニル基、炭素原子数7~15のアリールカルボニル基、炭素原子数2~15のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2~15の置換カルバモイル基が好ましい。

次に本発明に係るカップリング成分の具体例を下記に示すが、本発明はこれによって限定されるものではない。

(6)



などが挙げられる。

本発明において一般式(Ⅱ)で表されるカップリング成分と共に色相調整等の目的で用いることができるカップリング成分としては、塩基性雰囲気でジアゾ化合物とカップリングして色素を形成するものであればいずれの化合物も可能である。

例えば、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体などがあり、具体例として下記のもの挙げられ本発明の目的に合致する範囲で使用される。

レゾルシン、フロログルシン、2, 3-ジヒドロキシナフトレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、1, 5-ジヒドロキシナフトレン、2, 3-ジヒドロキシナフトレン、2, 3-ジヒドロキシ-6-スルファニルナフトレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、ベンゾイルアセトニリド、1-フェニル-3

メチル-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、2-(3- α -(2, 5-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ブタンアミドベンツアミド)フェノール、2, 4-ビス-(ベンゾイルアセトアミノ)トルエン、1, 3-ビス-(ピバロイルアセトアミノメチル)ベンゼン

本発明に使用されるマイクロカプセルは、常圧で40～95℃の沸点をもつ非水溶媒にジアゾニウム塩及び互いに反応して高分子物質を生成する同種または異種の化合物を溶解した溶液を、親水性保護コロイド溶液中に乳化分散後、反応容器を減圧にしながら系を昇温して溶媒を留去しつつ油滴表面に壁形成物質を移動させ、かつ油滴表面で重合及び重合による高分子生成反応を進行させて壁膜を形成させることにより製造された実質的に溶媒を含まないマイクロカプセルであることが良好なシェルフライフを得る点からみて好ましい。

また、本発明においてマイクロカプセルの壁を

本発明において、熱現像時に系を塩基性にしたカップリング反応を促進する目的で有機塩基を加える。これらの有機塩基は、単独でも2種以上併用でも用いることができる。塩基性物質としては、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ビリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物が挙げられる。

特に、N, N'-ビス(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス(3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス(3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス(3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス(3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N-3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、1, 4-ビス{(3-(N-メチルピペラジン)-2-ヒドロキシ}

(7) 形成する高分子物質は、ポリウレタン、ポリウレアより選ばれる少なくとも1種により形成されるものであることが好ましい。

本発明において使用されるジアゾニウム塩を溶解させる非水溶媒としては、ハロゲン化炭化水素、脂肪酸エステル、ケトン類、エーテル類より選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

本発明に用いられるマイクロカプセルの壁を形成する互いに反応して高分子物質を生成する同種または異種の化合物は、ポリウレア、ウレタンが好ましくそれぞれ相当するモノマーとして芳香族または脂肪族イソシアネート化合物から選択される。本発明のジアゾ化合物を含有させたマイクロカプセルは、相当するモノマーを重合し得ることができるが、モノマーの使用量は該マイクロカプセルの平均粒径0.3 μ ～12 μ 、壁厚0.01～0.3になるように決定される。またジアゾ化合物は、0.05～5.0g/㎡塗布することが好ましい。

プロピルオキシ)ベンゼンなどのピペラジン類、N-(3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシ)プロピルモルホリン、1, 4-ビス{(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ)ベンゼン、1, 3-ビス{(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ)ベンゼンなどのモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、N-デシルピペリジンなどのピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン類等が具体的には好ましい。

本発明において、ジアゾ化合物1重量部に対してカップリング成分は、0.1～30重量部、塩基性物質は、0.1～30重量部の割合で使用することが好ましい。

本発明においては、有機塩基の他にも発色反応を促進させる目的のために発色助剤を加えることができる。

本発明の発色助剤に含まれるものとして、例え

は低エネルギーで迅速かつ完全に熱現象が行われ (8) るように、感光層中にフェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、ヒドロキシ化合物、アミド化合物、スルホンアミド化合物を加えることができる。これらの化合物は、カップリング成分あるいは、塩基性物質の融点を低下させるか、あるいは、マイクロカプセル壁の熱透過性を向上させ、その結果高い発色濃度を得られるものと考えられる。

本発明の発色助剤にはまた、熱融解性物質も含まれる。熱融解性物質は、常温では固体であって加熱により融解する融点50℃～150℃の物質であり、ジアゾ化合物、カップリング成分、或いは塩基性物質を溶かす物質である。これらの化合物の具体例としては、脂肪酸アミド、N置換脂肪酸アミド、ケトン化合物、尿素化合物、エステル類等が挙げられる。

本発明に用いられるカップリング成分は、塩基性物質、その他の発色助剤等とともに、サンドミ

が好ましい。

また同様に着色を軽減する目的で、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物（以下、ビニルモノマーと呼ぶ）を用いることができる。ビニルモノマーとは、その化学構造中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合（ビニル基、ビニリデン基等）を有する化合物であって、モノマーやプレポリマーの化学形態をもつものである。それらの例として、不飽和カルボン酸及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。ビニルモノマーはジアゾ化合物1重量部に対して0.2～20重量部の割合で用いる。

前記遊離基発生剤やビニルモノマーは、ジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有されて用いることもできる。

本発明では以上の素材の他に酸安定剤としてクエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を添加することができる。

ル等により水溶性高分子とともに固体分散して用いることもできるが、適当な乳化助剤とともに乳化物にして用いる目的に対して特に優れている。好ましい水溶性高分子としては、マイクロカプセルを調整する時に用いられる水溶性高分子が挙げられる（例えば、特開昭59-190886号参照）。この場合、水溶性高分子溶液に対してカップリング成分、塩基性物質、発色助剤はそれぞれ5～40重量%になるように投入される。分散されたあるいは乳化された粒子サイズは10μ以下になることが好ましい。

本発明に記録材料には、コピー後の地肌部の着色を軽減する目的で光重合性組成物等に用いられる遊離基発生剤（光照射により遊離基を発生する化合物）を加えることができる。遊離基発生剤としては、芳香族ケトン類、キノン類、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、アゾ化合物、有機ジスルフィド類、アシルオキシムエステル類などが挙げられる。添加する量は、ジアゾ化合物1重量部に対して、遊離基発生剤を0.01～5重量部

本発明の記録材料は、ジアゾ化合物を含有したマイクロカプセル、カップリング成分、及び有機塩基、その他の添加物を含有した塗布液を調整し、紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上にバー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等の塗布方法により塗布乾燥して固分2.5～30g/㎡の感光層を設ける。本発明の記録材料においては、マイクロカプセル、カップリング成分、塩基などが上記方法に記したように同一層に含まれていても良いし、別層に含まれるような積層型の構成をとることもできる。また、支持体の上に特開昭59-177669号明細書等に記載した中間層を設けた後感光層を塗布することもできる。

本発明の支持体としては、通常の感圧紙や感熱紙、乾式や湿式のジアゾ複写紙などに用いられる紙支持体はいずれも使用することができる他、アルキルケテンダイマー等の中性サイズ剤によりサイジングされたpH5～9の中性紙（特開昭55

-14281号記載のもの)、特開昭57-116687号記載のステキヒトサイズ度とメートル坪量との関係を満たし、かつベック平滑度90秒以上の紙、特開昭58-136492号に記載の光学的表面粗さが 8μ 以下で、かつ厚みが $30\sim 150\mu$ の紙、特開昭58-69091号記載の密度 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以下でかつ光学的接触率が15%以上の紙、特開昭58-69097号に記載のカナダ標準濃度(JIS P8121)で400cc以上に叩解処理したバルブより抄造し塗布液のしみこみを防止した紙、特開昭58-65695号に記載のヤンキーマシーンにより抄造された原子の光沢面を塗布面とし発色濃度及び解像力を改良するもの、特開昭59-35985号に記載の原紙にコロナ放電処理を施し、塗布適性を改良した紙なども用いることができる。

また本発明で支持体として使用される合成樹脂フィルムは、現像過程での加熱に対しても変形せず、寸法安定性を有する公知の材料の中から任意に選択することができる。このようなフィルムと

せることができて好ましい。また、材料を加熱して現像する工程において、加熱手段としては、熱ベン、サーマルヘッド、赤外線、高周波、ヒートブロック、ヒートローラー等を用いることができる。

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

実施例 1

〔本発明のカプセル液Aの調製〕：2-ヘキシルオキシ-4-N、N-ジヘキシルアミノベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロリン酸塩3.45部及びキシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパン(3:1)付加物18部を酢酸エチル10部に添加し、加熱溶解した。このジアゾ化合物の溶液を、ポリビニルアルコール5.2部が水58部に溶解されている水溶液に混合し、20℃で乳化分散し、平均粒径 2.5μ の乳化液を得た。得られた乳化液に水100部を加え、攪拌しながら50℃に加熱し、3時間後にジアゾ化合物

(9) しては、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレン等のポリオレフィンフィルム等が挙げられ、これら単体であるいは貼り合わせて用いることができる。支持体の厚みとしては、 $20\sim 200\mu$ のものが用いられる。

本発明の記録材料に画像を形成する場合、下記の方法を用いることができる。1つは、原稿を用いて露光して潜像を形成せしめた後、この像形成部以外に光照射を行うことにより定着させる方法、もう1つは、熱ベン、サーマルヘッド等の熱により発色画像を得た後、画像部以外を光照射することにより定着させる方法である。いずれの方法も好ましく用いることができる。露光用光源としては、種々の蛍光灯、キセノンランプ、水銀灯などが用いられ、この発光スペクトルが記録材料で用いたジアゾ化合物の吸収スペクトルにほぼ一致していることが、像形成部以外を効率良く光定着さ

せる物質に含有したカプセル液を得た。

〔カプラー／塩基乳化液Bの調製〕：本発明カップリング成分具体的化合物例(2)10部、トリフェニルグアニジン5部、リン酸トリクレジル3部を酢酸エチル50部に溶かし、15%ポリビニルアルコール水溶液200部に加えてホモジナイザーで乳化分散した。これを30℃に保って酢酸エチルを除去し、乳化液Bを得た。乳化物の平均粒子系は 0.5μ であった。

〔本発明の記録材料の作成〕：上記カプセル液A50部に、乳化液B50部を加えて塗布液とした。この塗布液を平滑透明なポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ $75\mu\text{m}$)にコーティングバーを用いて乾燥重量 $10\text{g}/\text{ml}$ になるように塗布し、50℃1分間乾燥し記録材料を作成した。

〔発色および定着の試験〕

上記記録材料にテスト用原稿(トレーシングペーパーに直径3cmの円を2B鉛筆で均一に黒く塗ったもの)を上に乗せて蛍光灯により露光した。このとき、蛍光灯の発光スペクトルは 420nm

に極大値をもつランプを使用した。次いで、120℃に加熱したヒートブロックにより3秒間加熱して画像を形成した。また、先に120℃に加熱したヒートブロックにより加熱した後、420nmに吸収極大を持つランプで全面露光した場合にも、画像を形成した。マクベス濃度計にて発色部の濃度を測定したところ、それぞれ1.25であった。

実施例2、3

実施例1で用いた化合物(2)の代わりに、化合物(9)(実施例2)、化合物(15)(実施例3)を用いてカプラー／塩基乳化液を得た他は実施例1と同様な操作を行い、記録材料を作成し画像を形成させた。マクベス濃度計にて発色部の濃度を測定したところ、それぞれ1.22(実施例2)、1.21(実施例3)であった。

実施例4、5

実施例1で用いた1-ジヘキシルアミノ-3-ヘキシルオキシベンゼン-4-ジアゾニウムヘキサフルオロリン酸塩の代わりに、1-ジブチルアミノ-3-ブトキシベンゼン-4-ジアゾニウム

(10)

ヘキサフルオロリン酸塩(実施例4)、1-ジオクチルアミノ-3-オクチルオキシベンゼン-4-ジアゾニウムヘキサフルオロリン酸塩(実施例5)を用いてカプセル液を得た他は実施例1と同様な操作を行い、記録材料を作成し画像を形成させた。マクベス濃度計にて発色部の濃度を測定したところ、それぞれ1.22(実施例4)、1.21(実施例5)であった。

比較例1

実施例1で用いた化合物(2)の代わりに、1-フェニル-3-オクチルオキシカルボニルピラゾリ-5-オンを用いてカプラー／塩基乳化液を得た他は実施例1と同様な操作を行い、画像を形成させた。マクベス濃度計にて発色部の濃度を測定したところ1.21であった。

比較例2、3

実施例1で用いた1-ジブチルアミノ-3-ブトキシベンゼン-4-ジアゾニウムヘキサフルオロリン酸塩の代わりに、1-モルホリノ-3-ブトキシベンゼン-4-ジアゾニウムヘキサフルオ

ロリン酸塩(比較例2)、1-モルホリノ-2,5-ジブトキシベンゼン-4-ジアゾニウムヘキサフルオロリン酸塩(比較例3)を用いてカプセル液を得た他は実施例1と同様な操作を行い、画像を形成させた。マクベス濃度計にて発色部の濃度を測定したところ、それぞれ1.20(比較例2)、1.19(比較例3)であった。

次に、得られた記録材料の発色色相の測定と生保存性の比較試験を行った。

発色色相の測定は形成した画像を目視することにより行った。

生保存性の試験は室温保存した感熱記録シートと60℃、30%RHの条件下72時間強制保存した感熱記録シートの熱板による発色濃度の差で比較した。

着色濃度の変化はマクベス反射濃度計により測定した。

発色色相、着色濃度の結果を第1表に示す。

これらの結果より本発明のジアゾ化合物とカップリング成分の組み合わせを用いることにより、

目的とする赤系の発色色相が得られ、かつ感熱記録シートの生保存性もすぐれていることがわかる。

(第1表)

記録材料の発色色相と強制保存前後の着色濃度

	発色色相	着 色 濃 度	
		強制保存前	強制保存後
実施例1	赤	1.25	1.16
実施例2	赤	1.22	1.12
実施例3	赤	1.21	1.11
実施例4	赤	1.22	1.13
実施例5	赤	1.21	1.10
比較例1	青紫	1.21	1.12
比較例2	橙赤	1.20	1.13
比較例3	橙赤	1.19	0.50

特許出願人 富士写真フイルム株式会社